

001594829/7
DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001594829
WPI Acc No: 1976-29230X/197616
Hydroxyalkyl acrylate or methacrylate prepn. - by catalytic reaction of
alkylene oxide with acrylic or methacrylic acid
Patent Assignee: NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO (JAPC)
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 51026810	A	19760305				197616 B

Priority Applications (No Type Date): JP 7498412 A 19740829

Abstract (Basic): JP 51026810 A

In prepg. a hydroxyalkyl acrylate or a hydroxyalkyl methacrylate by
reacting an alkylene oxide with acrylic acid or methacrylic acid in the
presence of a catalyst such as a tert. amine, FeCl₃, AlCl₃ etc., the
improvement involves carrying out the reaction while maintaining the
electrode potential difference of the reaction liquor at more than
-20mV so as to give prod. of high purity in high yield.

Derwent Class: A41; E17

International Patent Class (Additional): B01J-023/26; C07C-067/00;

C07C-069/54

?t 003483724/7



特 許 願 (1)

昭和49年8月27日

特許出願人 新 藤 英 雄 殿

1 発明の名称

ヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレートの製造方法

2 発明者

大阪府吹田市大字小路4-5-4番地の3
新 藤 英 雄 夫

(ほか3名)

3 特許出願人

大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地
(463) 日本硝基化学工業株式会社
代表取締役 北 野 精 一

4 代理人

〒100 東京都千代田区千代田1丁目1番地
日本硝基化学工業株式会社 東京支社内

TEL (503) 1651
平 井 満 夫

明 細 書

1 発明の名称

ヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレートの製造方法

2 発明の要旨

特許の存在下、酸化アルキレンとアクリル酸またはメタクリル酸とを反応させ、ヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレートを製造する工程において、反応槽の電位差を100mV以上に保持するように反応を制御して反応を停止することを特徴とするヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレートの製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、反応槽のヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレートを工業的に有利に製造する方法に関するものである。さらに詳しくは、特許活性

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 51-26810

③公開日 昭51. (1976) 3. 5

②特願昭 49-78412

②出願日 昭49. (1974) 8. 29

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

6761 43

6761 43

6515 4A

②日本分類

16 B631.11

16 B631.12

131791

⑤ Int. Cl²

C07C 67/00

C07C 68/544

B01J 23/26

の大きい状態の存在下で、酸化アルキレンとアクリル酸またはメタクリル酸とを反応させてヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレートを製造する工程において、反応槽の電位差を100mV以上に保持して反応を停止することにより、反応槽のヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレートを収収器で製造する方法に関するものである。

従来、酸化アルキレンとアクリル酸またはメタクリル酸〔以後(メタ)アクリル酸という。〕とを反応させて、ヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレート〔以後ヒドロキシ(メタ)アクリレートという。〕を合成する反応として、オージェアミンのような活性物質、酸化アルミニウムのようなカルイス、または他の化合物(特開昭43-18890号)あるいは、不飽和のクロム酸(特開昭46-37805号)などが知られている。一方、本発明者は、先にこの反応に対する特許を特許した



結果、クロム酸ソーダまたは重クロム酸ソーダ
〔以下(重)クロム酸ソーダという。〕が最も優れた
触媒性能を示していることを見出した。(特開
昭49-77072号)

一般に、酸化アルキレンと(メタ)アクリル酸
との反応によりヒドロキシアルキル(メタ)アクリ
レートを合成する場合、反応の副生物として、
アルキレングライコールジアクリレートまたはアル
キレングライコールジメタクリレート〔以下ジ
エステルという。〕が若干生成する。このジエス
テルは、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレ
ートと酸素圧が近似し、いつたん反応時に副生する
と以後の分離はほとんど不可能であり、したがつ
て反応液にいかにかこのジエステルの副生量を少な
く抑えるか大きな問題となる。このジエステル
は、その含有率として0.5重量%以下、好ましく
は0.3重量%以下が望ましい。ジエステルの量が
増大すると、反応後の生成物の分離工程にお
いて、重合による結塊閉塞などのトラブルの原因
になつたり、また副品として使用する場合にヒド

ロキシアルキレンが存在しないようにすることなど
の方法がある。

しかしながら、(重)クロム酸ソーダなどのよう
な触媒活性の大きな触媒を使用した場合、反応温
度が大きいので反応終点の触媒が非常に残が多く、
急冷操作をしている間にも反応が進行し過ぎてジ
エステルが副生することが多い。そこで、反応温
度を下げて、穏やかに反応を進めると、精溜
の比較例にも示すごとく、反応終点まで長時間を
要し、この間に別の副反応によるヒドロキシアル
キル(メタ)アクリレートと酸化アルキレンの付
加生成物が増加し、反応収率低下の原因となる。
(これら(重)クロム酸ソーダなどの触媒作用は活
性の溶解依存性が大きく、温度低下によつて反応
速度の低下が比較的に大きいためである。)

本発明者は、酸化アルキレンと(メタ)アクリ
ル酸との反応によつて、ヒドロキシアルキル
(メタ)アクリレートを合成するに際し、その反
応を制御する方法を研究した結果、本発明に
到達した。すなわち、酸化アルキレンと(メタ)



特開 昭51-26810 公

ロキシアルキル(メタ)アクリレートの重合反応に
無影響、たとえば「にじり」または「ゲル化」
などを惹き起す原因となることが多いからである。
これらのジエステルは、通常次の二つの場合に
副生しやすい。その第一は、(重)クロム酸ソーダ
などのような触媒活性の大きい触媒を使用する場合
に、反応終了時近くの未反応の(メタ)アクリ
ル酸がなくなつた時点で、反応液に溶解残存する
過剰の酸化アルキレンが存在することにより、コ
モノのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート
がアルキレングライコールとジエステルに変化して
ゆく、その第二は、触媒の含有率にかゝらず比
例的範囲において第一の場合と同様に触媒してジエ
ステルが副生する。このジエステルの副生を低減
させるために、通常次のような方法がある。すな
わち、反応液中の未反応の触媒が小さくなつた
時点で、通常の方法により反応液を冷却し、この
温度低下によつて反応を緩慢な状態で進めると、
また存在している酸化アルキレンを吸気するなど
によつて未反応量が少なくなつた時点で、過剰の

アクリル酸との反応において、反応液の電位
等が反応の進行につれて終極に変化することを見
出し、この現象に基づき反応液の電位差を
-1.0V以上に保持するように反応を制御して反
応を中止することにより、ジエステルなどの副
物が極めて少なく高収率のヒドロキシアルキル
(メタ)アクリレートの製造できることを見出し
た。この方法は特に触媒活性の大きい触媒を使用
するときその効果が顕著される。

本発明は、反応の反応下、酸化アルキレンと
(メタ)アクリル酸とを反応させてヒドロキシア
ルキル(メタ)アクリレートを製造する工程にお
いて、反応液の電位差を-1.0V以上に保持
するように反応を制御して反応を中止することを
特徴とするヒドロキシアルキル(メタ)アクリレ
ートの製造方法である。

本発明方法で用いる触媒は、たとえばオキシ
ミンのような触媒活性の強い、酸化マンガン、酸化チ
タン、ニッケル、銅、カルシウム、コバルト、鉄、
不飽和炭素のクロム酸、オキシアンモニウム塩およ

ハロゲン化物等の公知の触媒や本発明考らが先に
に出した(前)クロム酸ソーダなどがあるが、こ
の中で、特に、触媒活性の大きい触媒とすば
(前)クロム酸ソーダを使用するとき本発明方法
の結果がより発揮される。

本発明方法において用いる酸化アルキレンとし
ては、酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化ブチ
レンなど炭素数2~4の酸化アルキレンの如くエビ
クロルヒドリンなどのエビハロヒドリンも挙げら
れる。これら酸化アルキレンはアクリル酸または
メタクリル酸1モルに対し等モル以上、好ましく
は1.05~1.2モルの範囲で添加して反応に供さ
れる。エステル化反応は40~120℃の温度範囲
で、好ましくは50~100℃の温度範囲で行な
われる。本発明の反応は必ずしも加圧下に行な
う必要がなく、(メタ)アクリル酸に重合禁止剤お
よび触媒を添加し、常圧下、反応温度にまで昇温
し、常圧下に酸化アルキレンを供給あるいはガス
状で供給することにより直ちに反応が進行する。

本発明方法の反応において使用できる重合禁止

剤に下げて、また必要に応じて酸化アルキレンの吹
込みを停止し-200mV~+1000mVになつたとき
に實質的に反応が起さない程度に反応温度を低下
させておく方法である。もう一つの方法は、反応
槽の電極間電位差が低下したときに中性物質とす
ばオルトリン酸や(メタ)アクリル酸を反応槽中
に添加して所定の電位差を維持するものである。
特に本発明方法は後者の方法に従つたときは好都合
であり、中性物質を添加しながら所定の電位差
に保持しつつ反応温度を低下させ反応を停止する
ものである。

ここで使用することができる中性物質としてワ
シリン酸、アートルエンスルホン酸、ペンタンスル
フオン酸、水素フタル酸および反応に使用する酸
塩(メタ)アクリル酸が有効であり、その添加量
は原料(メタ)アクリル酸の0.01~1.0モルも
挙げ得る。

本発明方法を採用すると比較的容易で、すなわ
ち反応槽の大きい温度で反応を進めることが可
能になり、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル

特開 昭51-26810(3)

酸として、本発明考が先に特出した特開昭49
-74072号に記述されているフェノチアジン誘
導化合物の少なくとも1種とジアルキルジチオカル
バミン誘導体類の少なくとも1種とを組合せてな
る重合系のものが好ましいが、本発明方法は重合
禁止剤の種類に限定されるものではなく、必要に
応じて公知のアミシ系、フェノール系などの重合
禁止剤も用いることができる。

本発明における電極間電位の測定はP日計を使
用し、所定の電極を反応器内または反応槽の一部
の電極内に挿入するなどして反応槽の電極間電位
を測定することができる。

本発明において、反応槽の電極間電位差は-200mV
以上、好ましくは-200mV~+1000mVに保持す
るよう反応を制御して反応を停止することが必
要である。反応槽の電極間電位差をこの範囲に維持
する方法として、次の二つの方法が本発明によつ
て適用される。その一つは、ある電極間電位差を、
たとえは+1500mVになるまで通常の反応条件で
反応を進め、この電位差に達したら反応温度を降

ろの酸化アルキレン付加生成物やジエステルな
どの極めて少ないヒドロキシアルキル(メタ)ア
クリレートを生産することができる。さらに、反
応槽に存在している過剰の酸化アルキレンを(メ
タ)アクリル酸の追加により所望のエステルに転
化することができ、酸化アルキレンに対する収率
向上およびその脱気操作が容易になる等の効果
がある。

この方法に従つて反応した結果、著しくジエス
テルの副生成は減少し0.2重量%以下に保つこと
ができる。また、減くべきことに、反応槽に存在し
ている酸化アルキレンを脱気せず室温で放置する
場合でもオルトリン酸を添加したものは2日後に
おいてもジエステル率の変化はみられなかつたの
に対し、オルトリン酸を添加しなかつたものは1
日後にすでにジエステルは4重量%になり、2日
後には全体が重合固化してしまふという現象が
おられたことである。

本発明方法は、同分式あるいは直鎖式エステル
化反応のいずれにも利用できる。

附錄 1 之 1

1. 附錄 1 之 1	1	通
2. 明 示 書	1	通
3. 附 錄 2 之 1	1	通
4. 委 任 書	1	通

附錄 1 之 2

大坂府立第一高等學堂 7 丁目 / 4 番 224-304

小 冊 三

大坂府立第一高等學堂 7 丁目 / 1-20

小 冊 三